


**PRODUCTION OF HYDROGEN BY METHANOL REFORMING AND APPARATUS THEREFOR**

Patent Number: JP2160601  
Publication date: 1990-06-20  
Inventor(s): KUBO YUKIO; others: 03  
Applicant(s):: KAWASAKI HEAVY IND LTD  
Requested Patent:  JP2160601  
Application Number: JP19880317215 19881215  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B3/32  
EC Classification:  
Equivalents: JP2024491C, JP7033241B

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To provide a compact process for the production of high-purity hydrogen by steam-reforming of methanol in high thermal efficiency and to prevent the deposition of carbon in an evaporator by using a catalytic combustion system and separately feeding methanol and water.  
**CONSTITUTION:**High-purity hydrogen is produced by reforming methanol vapor with steam and purifying the produced hydrogen. The process is carried out as follows. Methanol and water are supplied to separate evaporators (methanol evaporator 15 and water evaporator 18). Combustion gas generated by the catalytic combustion 22 of off-gas 21 generated by the hydrogen purification 7 is used for the evaporation of water 18, then for the reforming of methanol 3 and finally for the evaporation of methanol 15.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-160601

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>  
C 01 B 3/32

識別記号 庁内整理番号  
8518-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)6月20日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 メタノール改質による水素製造方法およびその装置

⑯ 特 願 昭63-317215

⑰ 出 願 昭63(1988)12月15日

⑱ 発 明 者 久 保 幸 雄 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社技術研  
究所内  
⑲ 発 明 者 高 谷 芳 明 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社技術研  
究所内  
⑳ 発 明 者 亀 田 孝 志 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 川崎重工業  
株式会社神戸工場内  
㉑ 発 明 者 藤 井 和 彦 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 川崎重工業  
株式会社神戸工場内  
㉒ 出 願 人 川崎重工業株式会社 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号  
㉓ 代 理 人 弁理士 塩 出 真 一

明 細 書

1. 発明の名称

メタノール改質による水素製造方法およびその  
装置

2. 特許請求の範囲

1 メタノールを気化させて水蒸気改質した後、  
水素精製して高純度水素を製造する方法におい  
て、メタノールと水とをそれぞれ別個の蒸発器  
に供給し、水素精製の際に発生するオフガスを  
触媒燃焼させて得た燃焼ガスを、まず水の蒸発  
に用い、ついでメタノール改質に用いた後、メ  
タノールの蒸発に用いることを特徴とするメタ  
ノール改質による水素製造方法。

2 水素精製の際に発生するオフガスを、一旦  
オフガス貯蔵タンクに溜めた後、このオフガス  
を触媒燃焼器へ燃料として供給し、このオフガ  
ス供給量をオフガス貯蔵タンクの容積または圧  
力が一定になるように制御するとともに、触媒  
燃焼器の温度を補助燃料として供 するメタノ  
ール量によって制御することを特徴とする請求

項1記載のメタノール改質による水素製造方法。

3 メタノール改質装置(3)と水素精製装置(7  
)とを組み合わせた高純度水素製造装置において、  
メタノールタンク(13)をメタノールポンプ(1  
4)、メタノール予熱器(34)およびメタノール  
蒸発器(15)を介して改質装置(3)に接続する  
とともに、水タンク(16)を水ポンプ(17)、  
水予熱器(35)および水蒸発器(18)を介して  
改質装置(3)に接続し、水素精製装置(7)のオ  
フガス出口をオフガス貯蔵タンク(21)を介し  
て触媒燃焼器(22)に接続し、この触媒燃焼器  
(22)の燃焼ガス出口を水蒸発器(18)を介し  
て改質装置(3)に接続し、この改質装置(3)の  
燃焼ガス出口をメタノール蒸発器(15)に接続  
したことを特徴とするメタノール改質による水  
素製造装置。

4 触媒燃焼器(22)内の入口部に白金担持触  
媒を充填し、触媒燃焼器(22)内の入口部より  
後流部にパラジウム担持触媒を充填したことを  
徴とする請求項3記載のメタノール改質によ

る水素製造装置。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、メタノールと水とを原料とするメタノール改質装置と、水素精製装置とを組み合わせ、高純度水素を製造する方法およびその装置に関するものである。

(従来の技術)

従来、メタノール改質による水素製造方式として、第2図に示すような熱媒循環加熱方式が知られている。この方式は、メタノールと純水とを混合して予熱器1に供給し、ついで気化器2で蒸発させた後、改質装置3に供給して水蒸気改質するものである。そして、熱媒を熱媒加熱炉4と改質装置3との間で循環ポンプ5により循環している。改質装置3からの粗水素(一例として、H<sub>2</sub>75%)は、分離タンク6で水分が除去された後、水素精製装置7に導入されて、高純度水素が得られる。

水素精製装置7からのオフガスは(一例として、H<sub>2</sub>45%、CO<sub>2</sub>50%)、オフガスタンク8を経て、

とともに、コンパクトで熱効率の優れたメタノール改質による水素製造方法およびその装置を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

上記の目的を達成するために、本発明のメタノール改質による水素製造方法は、第1図に示すように、メタノールを気化させて水蒸気改質した後、水素精製して高純度水素を製造する方法において、メタノールと水とをそれぞれ別個の蒸発器15、18に供給し、水素精製の際に発生するオフガスを触媒燃焼させて得た燃焼ガスを、まず水の蒸発に用い、ついでメタノール改質に用いた後、メタノールの蒸発に用いるものである。

本発明の方法において、水素精製の際に発生するオフガスを、一旦オフガス貯蔵タンク21に溜めた後、このオフガスを触媒燃焼器22へ燃料として供給し、このオフガス供給量をオフガス貯蔵タンク21の 積または圧力が一定になるように制御するとともに、触媒燃焼器22の温度を補助燃料として供給するメタノール量によって制御す

熱媒加熱炉4に燃料として供給される。10は冷却器、11はメタノールポンプ、12は純水ポンプである。

また従来、実開昭62-170728号公報には、メタノールと純水とを混合して気化器に供給して蒸発させた後、改質器に供給し、一方、水素精製装置からのオフガスを触媒燃焼器で燃焼させ、この燃焼ガスを気化器の熱源とするようにしたメタノール改質水素製造装置が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、上記の従来技術においては、メタノールを気化させる際の温度が高くなるので、炭素の析出が起こり易いという不都合がある。また、負荷変動があると、気化器内の気液平衡状態が変化し、一定した原料ガス(水・メタノール混合ガス)が得られず、安定な運転が難しいという不都合がある。

本発明は上記の点に鑑みなされたもので、触媒燃焼方式と、メタノールと水との別供給方法との採用により、気化器における炭素の析出を防止す

るのが望ましい。

そして、本発明のメタノール改質による水素製造装置は、第1図に示すように、メタノール改質装置3と水素精製装置7とを組み合わせた高純度水素製造装置において、メタノールタンク13をメタノールポンプ14、メタノール予熱器34およびメタノール蒸発器15を介して改質装置3に接続するとともに、水タンク16を水ポンプ17、水予熱器35および水蒸発器18を介して改質装置3に接続し、水素精製装置7のオフガス出口をオフガス貯蔵タンク21を介して触媒燃焼器22に接続し、この触媒燃焼器22の燃焼ガス出口を水蒸発器18を介して改質装置3に接続し、この改質装置3の燃焼ガス出口をメタノール蒸発器15に接続したものである。

本発明の装置において、触媒燃焼器22内の入口部に白金担持触媒を充填し、触媒燃焼器22内の入口部より後流部にパラジウム担持触媒を充填するのが望ましい。

(作 用)

メタノールと水とをそれぞれ別個の蒸発器15、18に供給し、触媒燃焼器22で発生した比較的高温(約550℃前後)の燃焼ガスを直接熱源として、まず水の蒸発に用い、続いて改質装置3でメタノール改質反応熱として用いた後、比較的低温(約250℃前後)でメタノール(沸点が水より低い)を蒸発させる。このようにして、加熱用燃焼ガス温度レベルに適した熱の有効利用を図り、全体の熱効率を向上させ、かつ、炭素の析出を防止する。

#### (実施例)

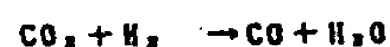
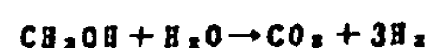
以下、図面を参照して本発明の好適な実施例を詳細に説明する。ただしこの実施例に記載されている構成機器の形状、その相対配置などは、とくに特定の記載がない限りは、本発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではなく、単なる説明例にすぎない。

第1図は本発明のメタノール改質による水素製造装置の一例を示している。3はメタノール改質装置、7は水素精製装置で、一例として、圧力揺動吸着型(pressure swing adsorption、PSA型)

る。

25は冷却器、26は気水分離器、27は補助燃料ポンプ、28は空気送風機、30、31は調節弁、32は圧力指示調節計、33は温度指示調節計である。

上記のように構成された装置において、水を水蒸発器18に供給するとともに、触媒燃焼器22からの高温燃焼ガスで蒸発させた後、この燃焼ガスを改質装置3に導入して改質用熱源とする。改質装置3からの燃焼ガスはメタノール蒸発器15に導入されて、メタノールを蒸発させ、蒸発したメタノールは改質装置3に送られて次式により水蒸気改質される。



水素精製装置7のオフガスは、一旦、オフガス貯蔵タンク21に溜められた後、触媒燃焼器22へ燃料として供給される。そして、このオフガス供給量をオフガス貯蔵タンク21の容積または圧力が一定になるように、圧力指示調節計32、調

節弁30により制御するとともに、触媒燃焼器22の温度を補助燃料として供給するメタノール量によって、温度指示調節計33、調節弁31を作動させて制御する。

触媒燃焼器22内に充填される燃料触媒としては、Pt、Pd、RuO<sub>2</sub>、Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、MnO<sub>2</sub>などをアルミナ、シリカ、チタニアなど一般に用いられている触媒担体に担持させた酸化触媒が用いられる。

この場合、触媒燃焼器22内の入口部に白金担持触媒を充填し、触媒燃焼器22内の入口部より後流部にパラジウム担持触媒を充填することにより、メタノールを燃料とした冷起動が可能となり、かつ、高温化でのオフガスの安定燃焼を可能とする。

調節弁30により制御するとともに、触媒燃焼器22の温度を補助燃料として供給するメタノール量によって、温度指示調節計33、調節弁31を作動させて制御する。

#### (発明の効果)

本発明は上記のように構成されているので、つぎのような効果を奏する。

- (1) 水とメタノールとをそれぞれ別々に供給し、別個の蒸発器を設けているので、低レベルのエネルギーを効率よく回収・利用することができる。
- (2) 高温ゾーン(約500℃以上)の排熱は、原料水の気化にしか使用されないで、メタノールの分解に伴う炭素の析出を防止することができる。
- (3) オフガス貯蔵タンクの圧力または内容積を一定に保つ制御方法、およびメタノール補助燃料による触媒燃焼器制御方法を行う場合は、別なオフガス過不足対策を必要としない。

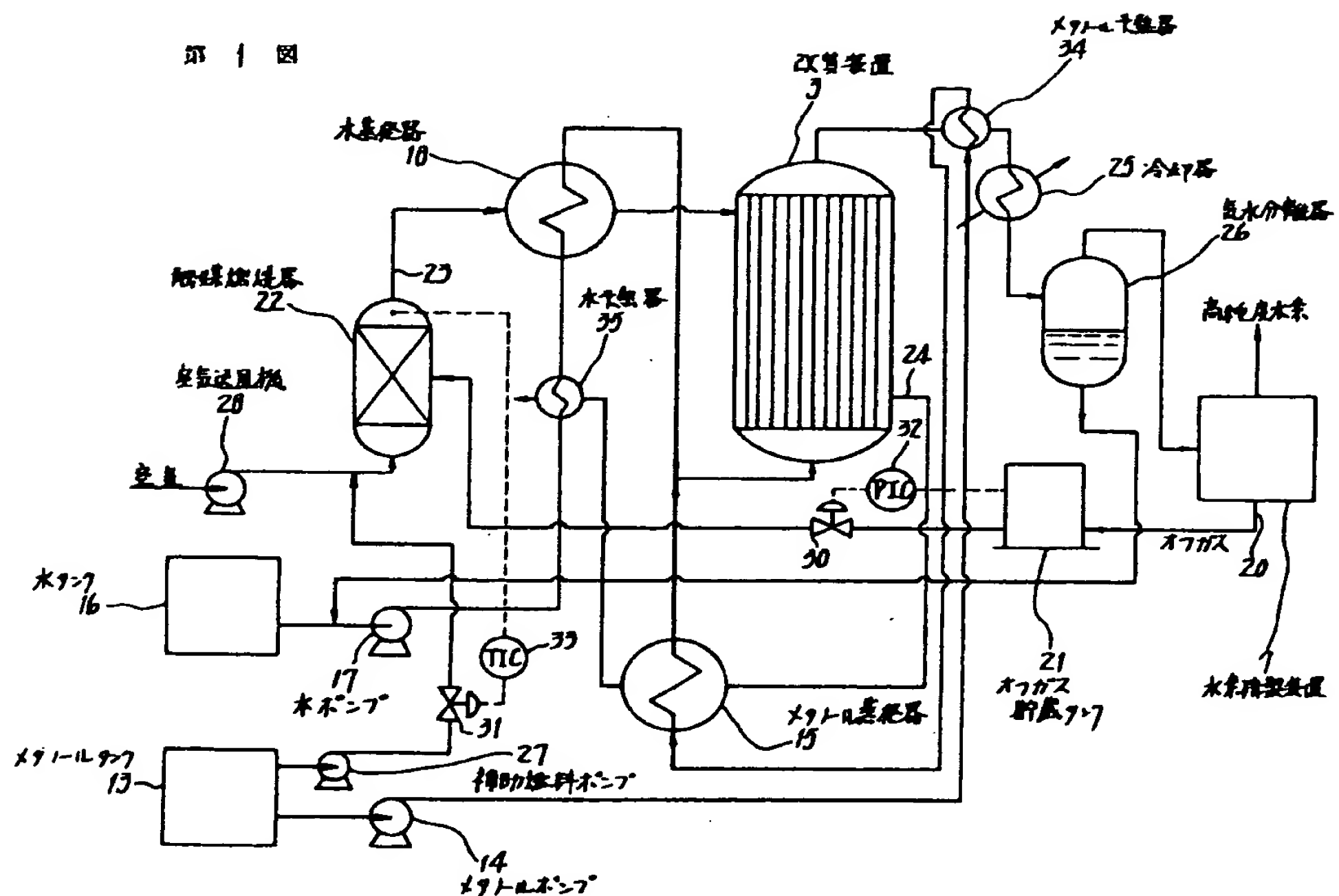
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のメタノール改質による水素製造装置の一例を示すフローシート、第2図は従来の装置のフローシートである。

1…予熱器、2…気化器、3…改質装置、4…  
 熱媒加熱炉、5…循環ポンプ、6…分離タンク、  
 7…水素精製装置、8…オフガスタンク、10…  
 冷却器、11…メタノールポンプ、12…純水ポ  
 ンプ、13…メタノールタンク、14…メタノー  
 ルポンプ、15…メタノール蒸発器、16…水タ  
 ンク、17…水ポンプ、18…水蒸発器、20…  
 オフガス出口、21…オフガス貯蔵タンク、22  
 …触媒燃焼器、23、24…燃焼ガス出口、25  
 …冷却器、26…気水分離器、27…補助燃料ボ  
 ンプ、28…空気送風機、30、31…調節弁、  
 32…圧力指示調節計、33…温度指示調節計、  
 34…メタノール予熱器、35…水予熱器

出 願 人 川崎重工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 塩 出 真 一



第 2 図

